

**PURIFYING METHOD OF HYDROGEN PEROXIDE AQUEOUS SOLUTION**

Patent Number: JP9077504  
Publication date: 1997-03-25  
Inventor(s): SAKAITANI HISASHI;; TANAKA KAZUNARI;; YOSHIDA HIROSHI;; ISHIUCHI MASAO  
Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC  
Requested Patent: ☐ JP9077504  
Application Number: JP19950238429 19950918  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B15/013  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently obtain a highly purified hydrogen peroxide aq. solution by increasing the solubility of foam generated by the decomposition of hydrogen peroxide at the time of purifying, suppressing the size of foam, efficiently performing the removal of foam from a purification column and enabling to stably pass a solution.

**SOLUTION:** In this method for purifying hydrogen peroxide or an aq. solution containing hydrogen peroxide by using the purification column in which packing materials are packed, hydrogen peroxide or the aq. solution containing hydrogen peroxide is purified while applying pressure to the upper part of the purification column.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-77504

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 0 1 B 15/013

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 0 1 B 15/013

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平7-238429

(22)出願日 平成7年(1995)9月18日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 堀谷 ひさし

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 田中 一成

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 吉田 寛史

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 過酸化水素水溶液の精製方法

(57)【要約】

【構成】過酸化水素水または過酸化水素を含有する水溶液を充填物を充填した精製塔を使って精製する方法において、精製塔の上部に圧力を加えながら精製することを特徴とする過酸化水素水または過酸化水素を含有する水溶液の精製方法の提供。

【効果】精製中に発生する過酸化水素の分解による泡の溶解度を高め、且つ泡の大きさを小さく抑えることができ、精製塔からの泡の排除も効率的に行えるため、安定した通液が可能となり、効率よくより高純度に精製された過酸化水素水溶液を得ることができる。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化水素水または過酸化水素を含有する水溶液を充填物を充填した精製塔を使って精製する方法において、精製塔の上部に圧力を加えながら精製することを特徴とする過酸化水素水または過酸化水素を含有する水溶液の精製方法。

【請求項2】 加える圧力が $0.5 \text{ Kg/cm}^2$  以上である請求項1記載の精製方法。

【請求項3】 充填物がイオン交換樹脂である請求項1記載の精製方法。

【請求項4】 充填物がキレート樹脂である請求項1記載の精製方法。

【請求項5】 充填物が吸着樹脂である請求項1記載の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は過酸化水素水または過酸化水素を含有する水溶液中の不純物を除去する精製方法に関する。本発明により高純度に精製された過酸化水素水または過酸化水素を含有する水溶液は、特にシリコンウエハ等の半導体基板の洗浄に好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンウエハの洗浄には塩基性もしくは酸性の過酸化水素水溶液が広く使用され、集積回路の高密度化に伴い洗浄液の高純度化が強く要求されている。そのため、この用途で用いられる過酸化水素水も極めて高純度のものが要求され、現在では過酸化水素水中の有機不純物は $10 \text{ ppm}$ 以下、金属不純物は $1 \text{ ppb}$ 以下が要求されている。通常、過酸化水素水溶液中の不純物の除去法としては、一般的にイオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着樹脂等による処理が知られており、これらの樹脂等を用いて不純物の除去処理を工業的に実施する場合には、操作性に優れた除去効率の高い流通法（カラム法）が一般的に使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】過酸化水素または過酸化水素を含む水溶液を種々の充填物を用いたカラム法で精製する場合には、過酸化水素の特有の性質として自己分解により泡が発生し、この泡が樹脂の周りに付着するため精製効率即ち不純物の除去効率を低下させるという問題点が生じる。

## 【0004】

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、過酸化水素の分解によって生じた泡の溶解度を高めながら精製することが有効で、特に精製塔の上部に圧力を加えることが極めて有効であることを見だし本発明を完成するに至った。即ち精製塔の上部に圧力を加えることによって、過酸化水素の分解によって生じる泡の溶解度を上げることができ、泡の量を減少させることができる。また、泡の大きさを

小さく抑えることができ、精製塔からの泡の排除も効率的に行うことができるため、精製に用いた樹脂と過酸化水素水溶液との接触面積が圧力を加えない場合よりも増加し不純物の除去を効率的に行うことが可能となる。ここで精製塔上部とは下降流の場合は入口側、上昇流の場合は出口側を示す。精製塔の上部に加える圧力は分解による泡の溶解度を高め、且つ泡の大きさを抑えることができれば特に制限はないが、好ましくは $0.5 \text{ Kg/cm}^2$  以上が好ましい。

【0005】本発明の精製法において、操作温度に制限は特にないが、好ましくは $-30 \sim 40^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-25 \sim 25^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $-5 \sim 15^\circ\text{C}$ で行うのが良い。低温で操作することにより、泡の溶解度も更に高まりより安定した運転が可能となり、より効率的に不純物の除去が可能となる。また、充填物の劣化を抑制し、充填物の活性をより長い時間維持することもできる。精製に用いる充填物は過酸化水素水中の不純物を除去できるものであれば特に制限はないが、一般的にはイオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着樹脂が好的に使用される。また、これらの樹脂を組み合わせることも可能であり、組み合わせる数（精製塔の数）および組み合わせる順序に関しても特に制限はない。

【0006】イオン交換樹脂としてはカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂があり、カチオン交換樹脂としてはイオン交換基として $\text{SO}_3\text{H}$ 基を有するものが好ましい。このカチオン交換樹脂は一般的にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体を硫酸でスルホン化することによって得られるものであり、カチオン交換樹脂として強酸性であることが好ましい。一方、アニオン交換樹脂としては第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂、第3級アンモニウム基を有する弱塩基性樹脂またはビニルピリジン系樹脂であるが、好ましくは第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂であり、特に好ましいのは、第4級アンモニウム基の炭酸塩または重炭酸塩を有する樹脂である。また、強塩基性であることがより好ましい。キレート樹脂としてはイミノジ酢酸型、ポリアミン型、ホスホン酸型、N-メチルグルカミン型など、金属イオンに対してキレート力を持つ樹脂であればいずれも使用できる。特に好ましいのはホスホン酸型キレート樹脂とN-メチルグルカミン型のキレート樹脂で、さらに好ましい樹脂はイミノホスホン酸型キレート樹脂もしくはイミノジホスホン酸型キレート樹脂である。

【0007】吸着樹脂としてはマクロポアーを有する不溶性の三次元架橋構造ポリマーであって、イオン交換基のような官能基は持たず、大きな比表面積を有し、*van der Waals*力によりいろいろの有機物を吸着する無極性の多孔質吸着樹脂またはハロゲン化変性多孔質吸着樹脂が好ましい。無極性の多孔質吸着樹脂としてはスチレンージビニル系共重合体や、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはビニルピリジンなどの

重合体が使用される。またハロゲン化変性多孔質吸着樹脂として好ましいものとしては、特にブROM化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を挙げることができる。精製原料となる過酸化水素または過酸化水素を含む水溶液中の過酸化水素の濃度に関しては特に限定されるものではないが、好ましくは90重量%以下、より好ましくは70重量%以下である。以下に本発明の実施例を示す。

#### 【0008】

##### 【実施例】

##### 実施例1

不純物として総リン酸根10ppmを含む31重量%の過酸化水素水原液をアニオン交換樹脂アンバーライトIRA-400(重炭酸塩型、オルガノ(株)製)20mlを充填した内径15mm、長さ30cmのテフロン製カラムに5℃の温度で下降流で通液した。このときカラム下部に絞りを付け、カラム上部に1Kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えるように通液を行った。通液中、安定した通液を行うことができ、精製後の過酸化水素水中の総リン酸根は0.1ppm以下であった。

#### 【0009】比較例1

不純物として総リン酸根10ppmを含む31重量%の過酸化水素水原液をアニオン交換樹脂アンバーライトIRA-400(重炭酸塩型、オルガノ(株)製)20mlを充填した内径15mm、長さ30cmのテフロン製カラムに5℃の温度で下降流で通液した。このときカラム下部に特に絞りは付けず、カラム上部に圧力は加えず(0.3Kg/cm<sup>2</sup>以下)に通液を行った。通液中、発生した泡が樹脂やカラム内壁に付着して精製塔内に残留し、安定した通液処理ができなかった。精製後の過酸化水素水中の総リン酸根は2ppmであった。

#### 【0010】実施例2

不純物として鉄5ppbを含む60重量%の過酸化水素水原液をキレート樹脂ダイイオンCRA-100(イミノメチレンホスホン酸型、三菱化学(株)製)20mlを充填した内径15mm、長さ30cmのテフロン製カラムに5℃の温度で下降流で通液した。このときカラム下部に絞りを付け、カラム上部に1Kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えるように通液を行った。通液中、安定した通液を行うことができ、精製後の過酸化水素水中の鉄は0.1ppb以下であった。

#### 【0011】比較例2

不純物として鉄5ppbを含む60重量%の過酸化水素水原液をキレート樹脂ダイイオンCRA-100(イミノメチレンホスホン酸型、三菱化学(株)製)20mlを充填した内径15mm、長さ30cmのテフロン製カラムに5℃の温度で下降流で通液した。このときカラム下部に特に絞りは付けず、カラム上部に圧力は加えず(0.3Kg/cm<sup>2</sup>以下)に通液を行った。通液中、発生した泡が樹脂やカラム内壁に付着して精製塔内に残留し、安定した通液処理ができなかった。精製後の過酸化水素水中の鉄は1.5ppbであった。

#### 【0012】実施例3

不純物として全有機炭素40ppmを含む31重量%の過酸化水素水原液を吸着樹脂セパビーズSP207(臭素化変性スチレン-ジビニルベンゼン架橋共重合体、比重1.2、三菱化学(株)製)20mlを充填した内径15mm、長さ30cmのテフロン製カラムに10℃の温度で下降流で通液した。このときカラム下部に絞りを付け、カラム上部に1.5Kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えるように通液を行った。通液中、短絡路の発生は全く認められず安定した通液を行うことができ、精製後の過酸化水素水中の全有機炭素量は5ppmであった。

#### 【0013】比較例3

不純物として全有機炭素40ppmを含む31重量%の過酸化水素水原液を吸着樹脂セパビーズSP207(臭素化変性スチレン-ジビニルベンゼン架橋共重合体、比重1.2、三菱化学(株)製)20mlを充填した内径15mm、長さ30cmのテフロン製カラムに10℃の温度で下降流で通液した。このときカラム下部に特に絞りは付けず、カラム上部に圧力は加えず(0.3Kg/cm<sup>2</sup>以下)に通液を行った。通液中、発生した泡が精製塔内に残留して短絡路が発生し安定した通液処理ができなかった。精製後の過酸化水素水中の全有機炭素量は20ppmであった。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明によれば、精製中に発生する過酸化水素の分解による泡の溶解度を高め、且つ泡の大きさを小さく抑えることができ、精製塔からの泡の排除も効率的に行えるため、安定した通液が可能となり、効率よくより高純度に精製された過酸化水素水を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 石内 征夫

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

BEST AVAILABLE COPY